

氏 名	山 口 敦		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	第 4765 号		
学位授与年月日	平成 17 年 9 月 29 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者		
学 位 論 文 名	Physicochemical Studies on Spectroscopic Properties of the Mixed Dye Aggregates in Langmuir-Blodgett (LB) Films (ラングミュア・プロジェット膜中における色素混合凝集体の分光特性 に関する物理化学的研究)		
論文審査委員	主査 教授 米 澤 義 朗	副査 教授 三 浦 洋 三	
	副査 教授 松 本 章 一		

論 文 内 容 の 要 旨

シアニン色素、メロシアニン色素は可視光を吸収して電子励起され電子移動、エネルギー移動、光化学反応などを引き起こすため、古くから銀塩写真の分光増感剤に用いられ、また近年では湿式太陽電池、光機能材料への応用研究が盛んになっている。これらの色素分子は溶液、結晶、吸着層中で種々の会合体を形成するが、なかでも特徴的な分光特性をもつ J 凝集体 (JA) と呼ばれる会合体が注目を集めている。ラングミュア・プロジェット (LB) 法は、種々の機能分子を担持したナノメートルサイズの有機超薄膜 (LB 膜) を湿式法によって容易に作製できることから、界面化学、材料化学分野で広く利用されている。2 種類の色素の混合凝集体は分光特性により分離型 (S 型)、モザイク型 (M 型)、融合型 (HA 型)、自己主張型 (HP 型) の 4 種類に分類され、応用上重要であるが、これまで系統的な研究は行われていなかった。本論文は、分子構造の類似性という視点から長鎖アルキル基をもつオキサシアニン色素 (S9)、チアシアニン色素 (S11) およびメロシアニン色素 (MC(X)、X = 0, S, Se) の組み合わせに焦点を絞り、LB 法による色素混合凝集体の作製と分光特性に関する物理化学的研究を 3 章にまとめたものである。序章では研究の背景と目的を述べた。

第 1 章では、S9 と S11 を広い濃度範囲で混合した S9/S11 凝集体の分光特性について研究した。室温において S9 凝集体と S11 凝集体は鋭い J バンドと共鳴蛍光を示すのに対し、S9/S11 混合凝集体は 2 本の吸収バンド、単一の蛍光ピークを示す。広い濃度範囲での吸収・発光スペクトル、蛍光寿命の比較検討にもとづいて、LB 膜中において S9 と S11 がモル比 $x = 0.2 - 0.8$ の範囲で 2 次元ブリックストーン構造をもつ HP 型凝集体を形成することを明らかにした。この結果は室温から極低温での吸収スペクトル測定によって確認された。

第 2 章では、S11 を $x = 10^{-3} - 10^{-2}$ 程度ドープした S9 凝集体の分光特性を研究した。微量の S11 分子をドープした S9 凝集体は S9/S11 凝集体の前駆体として興味深い。S9 凝集体の蛍光消光と蛍光寿命の減少をスターン・ボルマー機構にもとづいて解析し、S9 凝集体の分子励起子は、室温において 2 次元ブリックストーン構造をとる数千個の S9 分子上に広がっており、格子置換した S11 分子によって効率よく消光されることを見出した。極低温では S9 凝集体の輻射遷移が促進される結果、消光が抑制されることが示された。

第 3 章では、MC(X)凝集体 (X = 0, S, Se) および MC(X)/MC(Y) 混合凝集体 (X, Y = 0, S, Se) の再現性のよい作製法を確立し、分光特性について研究した。MC(S) と MC(Se) は良好な JA を形成するのに対し、MC(0) 分子は無蛍光性の不完全な凝集体を生じる。MC(0) は MC(S) や MC(Se) と混合することにより M 型凝集体を与えるのに対し、MC(S) と MC(Se) は $x = 0.1 - 0.9$ の範囲で単一の吸収、蛍光ピークを示す典型的な HA 型凝集体となることがわかった。MC(X)/MC(Y) 混合凝集体 (X = 0, S, Se) の吸収スペクトルを広い温度範囲で測定し、吸収端の性状

が混合凝集体の種類を反映して特徴的な変化を示すことを明らかにした。

最後に、以上の研究結果を総括し、結論とした。

論文審査の結果の要旨

シアニン色素、メロシアニン色素を銀塩写真や湿式太陽電池の分光増感剤、光機能材料などに利用する上で、色素分子の会合状態の制御、とくに J 凝集体の作製が重要である。近年、2 種類の色素の混合により生じる分離型 (S 型)、モザイク型 (M 型)、融合型 (HA 型)、自己主張型 (HP 型) などの混合凝集体が関心を集めている。本論文の著者は、分子構造の類似性に着目して、長鎖アルキル基をもつオキサシアニン色素 (S9) とチアシアニン色素 (S11)、およびメロシアニン色素同士 (MC(X)、X = 0, S, Se) の組み合わせを選び、ラングミュア・ブロッジエット (LB) 法を用いる色素混合凝集体の作製法とその分光特性に関して研究を行った成果を博士論文として全 3 章にまとめている。

第 1 章では、S9 と S11 の濃度比を広い範囲で変化させた S9/S11 混合凝集体を作製し、分光特性を研究している。室温において S9/S11 混合凝集体は 2 本の吸収ピーク、単一の蛍光ピークを示すことを明らかにし、吸収・蛍光スペクトル、蛍光寿命の比較検討にもとづいて、S9 と S11 がモル比 $x = 0.2 \sim 0.8$ の範囲で 2 次元ブリックストーン構造をもつ HP 型凝集体を形成することを提案し、吸収スペクトルの温度依存性測定からこれを実証している。

第 2 章では、S9/S11 混合凝集体の前駆体としての、S11 を微量ドーピングした S9 凝集体を取り上げている。S9 凝集体の S11 による蛍光消光と蛍光寿命の減少をスターン・ボルマー機構により解析し、S9 の励起子は数千個の S9 分子上に拡がっており、格子置換した S11 分子によって効率よく消光されることを明らかにしている。

第 3 章では、MC(X)凝集体 (X = 0, S, Se) および MC(X)/MC(Y) 混合凝集体 (X, Y = 0, S, Se) を作製し、広い温度範囲で分光特性を研究している。MC(0) が MC(S) や MC(Se) と混合して M 型凝集体を形成するのに対し、MC(S) と MC(Se) は $x = 0.1 \sim 0.9$ の範囲で単一の吸収・蛍光ピークで特徴づけられる典型的な HA 型凝集体を形成することを見出している。

以上のように、本論文の著者は、分子構造の類似したシアニン色素同士、メロシアニン色素同士から LB 法により混合凝集体を作製し、HP 型、M 型、HA 型凝集体の生成を見出すとともに、色素混合凝集体の分光特性を明らかにしている。これらの成果は、物理化学および材料化学の発展に寄与するところが多い。よって、本論文の著者は、博士 (工学) の学位を受ける資格を有するものと認める。